

DE4121139

Publication Title:

Light coloured polyarylene ether prepn. - by nucleophilic polycondensation of di-halogen cpd. and bisphenol in presence of cpd. with condensed ring system

Abstract:

Polyarylene ethers (1) with repeating units of formula $-(O-HQ(R1)(R2)-O-E)-$ (I), are prepd. as (co)polymers, by nucleophilic polycondensation of a di-halo cpd. with a bisphenol, in presence of 0.01-5 wt.% of a cpd. with a higher condensed ring system. In (I), R1, R2 = H, alkyl, aryl, alkoxy, phenoxy or halogen; HQ = phenylene gp. or 1,4-naphthylene gp. with R1 and R2 in 2,3-position; E = residue of a divalent, aromatic di-halogen gp. in which the halogens have been activated by electron-attracting gps. in the o- or p-position.

Pref. the di-halo cpd. is 1,4-bis(4'-fluorobenzoyl)benzene (II) and/or 1,4-bis(4'-chlorobenzoyl)benzene, or 4,4'-difluorobenzophenone (III) and/or 4,4'-dichlorobenzophenone, and the bisphenol is hydroquinone. The bisphenol is pref. a mixt. of hydroquinone and 4,4'-dihydroxybiphenyl. The condensed aromatic cpd. pref. has formula (2), where R = H, alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, a benzene-fused gp., or halogen (H, 1-3C alkyl, esp. Me, Ph, Cl, Br, methoxy, phenoxy or benzoyl); x = 0-4.

USE/ADVANTAGE - (I) are used in prodn. of mouldings, injection moulded goods, adhesives, coatings and matrix materials for composites, and for medical articles, household equipment, protective coatings, films and fibres (claimed). (I) can also be used in cable jackets. (I) have a light colour and low gel content, are stable on melting and are easily processed and mixed with other polymers, fillers and reinforcing agents, and other additives.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 21 139 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 41 21 139.1
㉑ Anmeldetag: 26. 6. 91
㉒ Offenlegungstag: 7. 1. 93

㉓ Int. Cl.⁵:
C 08 G 65/38
C 08 L 71/10
D 01 F 6/66
D 01 F 6/78
A 61 L 31/00
A 61 L 27/00
A 61 L 29/00
// C08J 5/00,5/04,
5/18

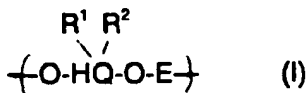
DE 41 21 139 A 1

㉔ Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

㉕ Erfinder:
Wilharm, Peter, Dr., 6200 Wiesbaden, DE

㉖ Verfahren zur Herstellung von Polyarylenethern und ihre Verwendung

㉗ Verfahren zur Herstellung von Polyarylenether mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I)



durch nucleophile Polykondensation mindestens einer Dihalogenv Verbindung mit mindestens einem Bisphenol, bei dem die Polykondensation in Gegenwart einer Verbindung aus der Gruppe der höher kondensierten aromatischen Ringsysteme, vorzugsweise Anthracen oder Perylen, durchgeführt sind. Durch diese Verfahrensweise werden Polymere mit besonders heller Eigenfarbe und geringem Gelteilchen-Gehalt erhalten, die sich vorteilhaft für die Herstellung von Formkörpern verwenden lassen.

DE 41 21 139 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung schmelzestabiler, Gelteilchen-armer, wenig gefärbter Polyarylenether aus aromatischen Dihalogenverbindungen und Hydrochinon oder Hydrochinon-Derivaten und ihre Verwendung.

Polyarylenether sind seit langem bekannt. Diese Polymerklasse zeichnet sich durch wertvolle Gebrauchseigenschaften, wie hohe Temperaturbeständigkeit, gute elektrische und mechanische Eigenschaften und gute Beständigkeit gegenüber Chemikalienangriff und Lösemittelbeständigkeit aus.

Die Herstellung der Polyarylenether kann im technischen Maßstab durch zwei Methoden erfolgen:

Bei der elektrophilen Polykondensation (Friedel-Crafts-Reaktion) werden entweder aromatische Dicarbonsäurechloride oder Phosgen mit mehrkernigen aromatischen Verbindungen mit austauschbaren Wasserstoff-Atomen oder ein mehrkerniges aromatisches Säurechlorid, das ein austauschbares Wasserstoff-Atom besitzt in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators umgesetzt (US-A 30 65 205; US-A 34 41 538; US-A 34 42 857; US-A 35 16 966; US-A 39 56 240; US-A 47 09 007 und in "Comprehensive Polymer Science", Band 5, Seite 483 ff., Hrsg. G. Allen, Pergamon Press 1989).

Das elektrophile Kondensationsverfahren weist eine Reihe von Nachteilen auf: Bei der Anwendung von beispielsweise HF/BF_3 als Lösemittel-Katalysatorsystem treten Toxizität- und Korrosionsprobleme in den Vordergrund. Bei der Anwendung von Dichlormethan/ AlCl_3 -Dimethylformamid als Lösemittel-Katalysatorsystem (Omega-Verfahren, US-A-47 09 007) müssen große Mengen hochbelasteter Abwässer und fester Abfälle beseitigt werden.

Die durch elektrophile Polykondensation hergestellten Polyarylenether sind nicht streng linear gebaut, sondern weisen einen gewissen Anteil unerwünschter ortho-Verknüpfungen auf und weiterhin, durch eine Nebenreaktion hervorgerufen, eine gewisse Menge an 9-Phenyl-xanthryl-Endgruppen auf. Obwohl das Verhältnis von ortho- zu para-Verknüpfungen in der Regel weniger als 1 : 10 beträgt, werden doch dadurch anwendungstechnisch wichtige Eigenschaften, wie Kristallinität und Schmelzestabilität ungünstig beeinflusst. Die 9-Phenyl-xanthryl-Endgruppen bewirken eine thermische Instabilität der Polyarylenether. Sie können durch einen weiteren, zusätzlichen, aufwendigen Nachbehandlungsschritt in thermisch beständigere 9-Phenyl-xanthen-Endgruppen überführt werden.

Durch das nucleophile Polykondensationsverfahren werden die angeführten Nachteile vermieden. Die Herstellung von struktureinheitlichen Polyarylenethern durch nucleophile Polykondensation erfolgt entweder durch Umsetzung einer aromatischen aktivierten Bishalogen-Verbindung mit einem Bisphenol oder durch Selbstkondensation einer mehrkernigen aromatischen Verbindung, die beispielsweise sowohl eine aktivierte Halogen-Abgangsgruppe, als auch eine phenolische Hydroxylgruppe trägt.

Die Verfahrensbedingungen zur Herstellung von Polyarylenethern durch nucleophile Polykondensation, insbesondere die anwendbaren Lösemittel und Zusätze sind bekannt (EP-B 00 01 879; EP-A 01 93 187; US-A 41 08 837; US-A 41 75 175; "Comprehensive Polymer Science", Band 5, Seite 483 ff. und Seite 561 ff., Hrsg. G. Allen, Pergamon Press 1989 und Polymer 22, 1096 (1981)).

Es ist weiterhin bekannt, daß die durch nucleophile Polykondensation hergestellten Polyarylenether — abhängig von den Herstellungsbedingungen — eine deutliche Eigenfarbe und einen gewissen Anteil an Gelteilchen aufweisen.

Bei der Herstellung von Polyarylenethern ist der Ausschluß von Sauerstoff oder anderer oxidierender Substanzen wichtig, da die als Monomere verwendeten Bisphenole bei höheren Temperaturen leicht oxidiert werden. Diese Oxidationsprodukte führen u. a. zu Verfärbungen und sind auch eine Ursache für das Auftreten von Gelteilchen.

Besonders nachteilig ist es, wenn als Oxidationsprodukte tiefgefärbte Chinone oder chinoide Verbindungen entstehen, da diese aufgrund ihrer hohen chemischen Reaktivität eine Vielzahl unerwünschter Folgereaktionen eingehen können.

So geht beispielsweise aus DE-A 16 45 580, die Lehre hervor, daß "... mit beiden Verfahren Polymerisate mit einer ungeeigneten, bernsteinfarbenen Farbe erhalten werden, die jedoch anderweitig unbeeinflusst sind. Es wird angenommen, daß die ungünstige Polymerisatfarbe durch Luftverunreinigungen der Reaktionsmasse während der aufeinander folgenden Zugabe der Lösungsmittel und Reaktionsteilnehmer verursacht wird".

Ein weiteres Verfahren ist als "Azeotrop-Verfahren" bekannt und läuft zweistufig ab (DE-A 16 45 580). Dabei wird in einer ersten Stufe ein Bisphenol in situ in einem dipolar aprotischen Lösemittel durch Umsetzung mit einer Alkalimetall-Base in das Alkalimetall-Salz umgewandelt. Danach wird das vorhandene oder gebildete Wasser durch azeotrope Destillation entfernt, um praktisch wasserfreie Bedingungen zu gewährleisten. In einer zweiten Stufe wird dann das in situ gebildete Alkalimetall-Salz des Bisphenols mit einer Dihalogenverbindung umgesetzt.

Das Azeotrop-Verfahren ist besonders empfindlich gegenüber der Einwirkung von Luftsauerstoff. Neben diesem Nachteil ist es sehr aufwendig.

Bei der technischen Herstellung von Polyarylenether durch nucleophile Polykondensation hat sich allgemein das Einstufen-Verfahren unter Verwendung von Diphenylsulfon als Lösemittel durchgesetzt.

Die kommerziell erhältlichen, durch nucleophile Polykondensation in Diphenylsulfon hergestellten Polyarylenetherketone weisen eine ausgeprägte Eigenfarbe auf. Beispielsweise ist das Poly(etheretherketonketon) (PE-EKK) im allgemeinen olivgrün bis gelbgrün gefärbt. Polyetheretherketon, das unter dem Handelsnamen Vic-trex PEEK (Hersteller ICI, Hertfordshire, England) vertrieben wird, zeigt im allgemeinen eine graue Eigenfarbe.

Bei der Herstellung von PEEK und PEEKK durch nucleophile Polykondensation wird Hydrochinon als Monomer verwendet. Der Einfluß von Sauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln wirkt sich hier besonders schädlich aus, weil als Oxidationsprodukt Benzochinon entsteht. Benzochinon ist eine sehr reaktive Verbindung,

die eine Vielzahl von Reaktionen eingehen kann. Mögliche Folgereaktionen dieses reaktiven Zwischenproduktes sind beispielsweise Vernetzungen und die Bildung farbiger Kondensationsprodukte.

Weiterhin ist bekannt, daß niedermolekulare Verbindungen wie $F-Ph-CO-Ph-O-Ph-CO-Ph-F$, $Ph-O-Ph-CO-Ph-O-Ph-CO-Ph-O-Ph-CO-Ph$, $Ph-O-Ph-CO-Ph-CO-Ph-O-Ph$, $Ph-O-Ph-CO-2,6-Naphthylen-CO-Ph-O-Ph$ und $Ph-O-Ph-SO_2-Ph-O-Ph$, worin Ph für 1,4-Phenylen steht, farblose kristalline Verbindungen sind, die auch bei längerem Erhitzen in der Schmelze unter Schutzgasatmosphäre bei Temperaturen zwischen 300 bis 400°C keine Verfärbungen und Zersetzungen aufweisen (V. R. Dursalva, J. Polym. Sci., Polym. Chem. 27, 661 (1989), EP-A 01 62 161, EP-A 02 68 112, EP-A 03 15 441).

Aus den angeführten Beispielen geht hervor, daß nicht etwa die chemische Struktur der Polyarylenether, die sich in den zitierten Modellverbindungen wiederfindet, für die Eigenfarbe und Gelteilchen-Gehalt der technischen Produkte verantwortlich ist, sondern daß die Eigenfarbe und der Gelteilchen-Gehalt durch die Herstellbedingungen, insbesondere den Sauerstoffgehalt, beeinflußt wird.

Sauerstoff kann auf mehreren Wegen in die Polykondensationslösung gelangen:

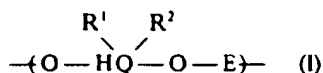
- durch die Verwendung von Inertgas, beispielsweise Stickstoff- oder Argongas technischer Qualität,
- bei der Chargierung von Feststoffen,
- bei der Probennahme, wenn das Reaktionsgefäß geöffnet werden muß. Nachteilig ist bei den bekannten Verfahren zur nucleophilen Polykondensation, daß
- die chargierten Reaktionsteilnehmer sorgfältig entgast werden müssen, speziell gereinigtes Inertgas verwendet werden muß,
- besonders technische Vorrichtungen bei der Probennahme verwendet werden müssen, um einen Zutritt von Luftsauerstoff zu vermeiden.

Diese angeführten aufwendigen Arbeitsschritte oder Anwendung von aufwendigen technischen Vorrichtungen können bei der Herstellung der Polyarylenether trotzdem nicht verhindern, daß mit besonders empfindlichen Monomeren, wie Hydrochinon, gefärbte Produkte entstehen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein einfaches, breit anwendbares und preisgünstiges Verfahren bereitzustellen, das die vorstehend geschilderten Nachteile nicht aufweist und bei denen sich der anwesende Sauerstoff nicht störend bemerkbar macht.

Die Aufgabe wurde gelöst durch Zugabe von einer Verbindung aus der Gruppe der höher kondensierten aromatischen Ringsysteme, vorzugsweise Anthracen oder Anthracen-Verbindungen, zur Polykondensations-Lösung.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Polyarylenether mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I)



in der

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Phenoxy-Gruppen oder Halogen bedeuten,

HQ ein Phenylen-Rest mit den Substituenten R¹, R² in 2,3-Stellung oder ein 1,4-Naphthylen-Rest ist, bei dem die 2,3-Stellung unsubstituiert ist,

E der Rest einer zweiwertigen aromatischen Dihalogenverbindung ist, deren Halogen-Abgangsgruppen durch ortho- oder para-ständige elektronenabziehende Gruppen aktiviert sind,

in Form von Homo- oder Copolymeren durch nucleophile Polykondensation mindestens einer Dihalogenverbindung mit mindestens einem Bisphenol, bei dem die Polykondensationsreaktion in Gegenwart von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Polymere mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I), einer Verbindung aus der Gruppe der höher kondensierten aromatischen Ringsysteme, bevorzugt Anthracen und Derivaten davon, insbesondere aber Anthracen selbst, durchgeführt wird.

Im folgenden wird von "Anthracen-Verbindung" gesprochen, wenn die Gruppe dieser Ringsysteme erwähnt ist.

Die Anwendung des Verfahrens gemäß der Erfindung besitzt folgende Vorteile:

- Anwesenheit von Sauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln – auch in geringen Mengen – hat keinen störenden Einfluß,
- die Reinheitsanforderungen an die verwendeten Inertgase ist gering,
- die Chargierung der Feststoffe ist vereinfacht, da sie nicht speziell entgast werden müssen,
- man erhält Polyarylenether, die generell eine helle Eigenfarbe aufweisen,
- der Gelteilchen-Gehalt ist sehr gering.

Die Zugabe von Anthracen-Verbindungen kann dabei nach verschiedenen Methoden erfolgen. So kann beispielsweise die Anthracenverbindung

- zu Beginn der Reaktion mit vorgelegt werden oder
- nach Aufschmelzen der Reaktionskomponenten portionsweise oder kontinuierlich zur Reaktionslösung

zudosiert werden oder

– zusammen mit anderen Rezepturbestandteilen, wie der Bisphenol-Verbindung, Dihalogenverbindung, Base oder gegebenenfalls weiteren Zusätzen zur Reaktionslösung zudosiert werden.

5 Bevorzugt wird dabei eine Ausführung der Erfindung, bei der als Lösemittel Diphenylsulfon verwendet wird und bei der

– das Bisphenol, schmelzflüssig oder in fester Form oder
 10 – eine Mischung aus Bisphenol und Diphenylsulfon, schmelzflüssig oder in fester Form, zusammen mit der Anthracen-Verbindung zur Reaktionslösung portionsweise oder kontinuierlich zudosiert wird.

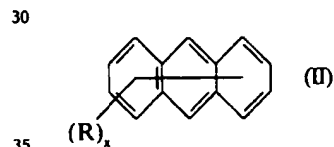
Aus der Lehre von EP-B 00 01 879 geht hervor, daß sich das Hydrochinon-Dikalium-Salz unter extrem sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoffspuren in Substanz herstellen und dann in Diphenylsulfon mit 4,4'-Difluorbenzophenon zum Poly(etheretherketon) umsetzen läßt.

15 Bei der Nacharbeitung von Beispiel 13 dieser Patentschrift unter dem erfindungsgemäßen Zusatz von geringen Mengen Anthracen können zwar geringe Mengen Sauerstoff toleriert werden und das resultierende Polymer besitzt eine vergleichsweise helle Farbe, doch bleibt die vorherige Isolierung des Hydrochinon-Dikalium-Salzes sehr aufwendig. Daher werden Verfahren, bei denen Alkalimetall-Salze von Hydrochinon in einer ersten Stufe hergestellt und isoliert werden und dann in einer zweiten Stufe zum Polyarylenether umgesetzt werden, im
 20 allgemeinen nicht durchgeführt.

Die Menge an Anthracen-Verbindung, die zu Reaktion zugesetzt wird, ist an sich nicht kritisch. Die erforderliche Menge richtet sich nach der Menge an Sauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln, die sich bei der Versuchsdurchführung mit dem eingesetzten Bisphenol umsetzen kann. Bei sehr großen Anthracen-Überschüssen wird die Reaktion nicht ungünstig beeinflusst, solche Mengen werden aber im allgemeinen nicht eingesetzt, weil sie
 25 keinen Nutzen nach sich ziehen.

Im allgemeinen werden 0,01 bis 5 Gew.-% einer Anthracen-Verbindung, vorzugsweise 0,05 bis 2 Gew.-% zugesetzt.

Verbindungen, die in dem Verfahren gemäß der Erfindung eingesetzt werden können, sind höher kondensierte aromatische Ringsysteme, insbesondere Verbindungen gemäß Formel (II)



worin

R gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Aryloxy-Gruppen, benzannelierte oder Halogenatome, vorzugsweise Methyl-, Chlor-, Methoxy-, Phenoxy-Gruppen darstellt,

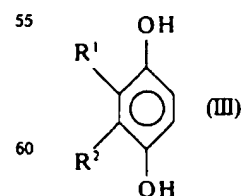
40 x Null oder eine ganze Zahl 1, 2, 3 oder 4 darstellt, und Perylen.

Als Beispiele für solche Verbindungen werden neben Anthracen genannt: 1-, 2- und 9-Methyl-anthracen, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 2,3-, 1,5-, 1,8-, 2,6-, 2,7-, 2,9-, 3,9-, 9,10-Methyl-anthracen, 1,2,4-, 1,3,6-, 1,3,10-, 1,4,6-, 2,3,6-, 2,3,9-, 1,2,4-, 1,9,10-, 2,9,10-, 1,2,3,4-, 1,2,5,6-, 1,2,7,8-, 1,2,9,10-, 1,3,5,7-, 1,3,6,8-, 2,3,6,7-, 1,2,3,4-Tetramethyl-anthracen, 9-Chlor und 9-Brom-anthracen, 9,10-Dichlor und 9,10-Dibrom-anthracen, 2,9,10-Trichlor-anthracen, 9-Benzoyl-anthracen, 45 9,10-Dibenzoyl-anthracen, 9-Nitro-anthracen, 9,10-Dinitro-anthracen, 9-Phenyl-anthracen, 9,10-Diphenyl-anthracen, 1,5-Dimethoxy-anthracen, 1,5-Diphenoxy-anthracen, 1,2-Benz-anthracen, 1,2;3,4- und 1,2;5,6-Dibenz-anthracen, 3-Methyl-cholanthren Tetracen, Pentacen, Rubren, Perylen.

Bevorzugt sind Anthracen und Perylen.

Prinzipiell sind alle Verbindungen geeignet, die mit Oxidationsprodukten der Bisphenole eine Diels-Alder-Reaktion eingehen können. Solche Diels-Alder-Addukte müssen aber, wenn sie eine nützliche Wirkung entfalten sollen, unter den Bedingungen der nucleophilen Polykondensation stabil sein oder in einer Folgereaktion sich in ein stabiles, reaktionsfähiges Bisphenol umwandeln.

Die für das Verfahren gemäß der Erfindung geeigneten Bisphenole sind Verbindungen der Formel (III),



worin

65 R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Aryloxy-Gruppen, Halogen oder einen benzannelierten Rest darstellen.

Beispiele für geeignete Verbindungen sind

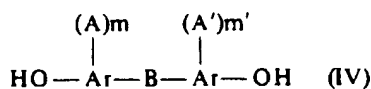
Hydrochinon, Methyl-hydrochinon, 2,3-Dimethyl-hydrochinon, Phenyl-hydrochinon, 2,3-Diphenyl-hydrochinon,

Methoxy-hydrochinon, Phenoxy-hydrochinon, 2,3-Dichlor-hydrochinon, 2,4-Dichlor-hydrochinon, Naphthalin-1,4-diol und Mischungen daraus.

Bevorzugt sind

Hydrochinon, Methyl-hydrochinon, Phenyl-hydrochinon und Naphthalin-1,4-diol und Mischungen daraus.

Geeignete mehrkernige Bisphenole sind solche, in denen zwei Phenolreste durch eine direkte Bindung oder durch Sauerstoff-, Schwefel-Atome oder durch Carbonyl-, Sulfonyl-, Sulfoxid-, Phenylen-, Oxyphenylenoxy-, Carbonylphenylencarbonyl-Reste verknüpft sind. Diese polynuklearen Diphenole lassen sich durch die Formel (IV)



beschreiben, worin Ar ein Arylenrest, vorzugsweise Phenylen oder Naphthylen bedeutet, der durch Gruppen A und A' substituiert sein kann, A und A' stehen für gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkoxygruppen, vorzugsweise Methyl-, Methoxygruppen, aber auch Phenoxygruppen oder Halogenatome, m und m' sind gleich oder verschieden und bedeuten Null oder eine ganze Zahl 1, 2, 3 oder 4, B ist eine direkte Bindung oder —O—, —S—, —SO₂—, —C₆H₄—, —O—C₆H₄—O—, oder eine Alkylden- oder Cycloalkyldengruppe.

Insbesondere sind für das vorliegende Verfahren solche Bisphenole geeignet, bei denen in Formel (IV) B für —CO— oder —CO—Ar—CO— in ortho oder para-Position bezüglich der OH-Gruppen steht.

Geeignete mehrkernige Dihydroxyverbindungen sind z. B.

4,4'-Dihydroxybenzophenon- 1,4-Bis(4'-hydroxybenzoyl)benzol, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (Bisphenol S), Tetramethylbisphenol S, Bis-(4-hydroxyphenyl)methan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), Tetramethylbisphenol A, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluorpropan, 1-Phenyl-1,1-bis(4'-hydroxyphenyl)methan, 1,1-Bis(4'-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan oder Mischungen daraus, vorzugsweise 4,4'-Dihydroxybenzophenon und 1,4-Bis(4'-hydroxybenzoyl)benzol.

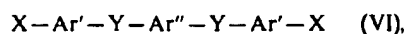
Die für das Verfahren gemäß der Erfindung geeigneten Dihalogenverbindungen sind Verbindungen, die mindestens eine funktionelle Gruppe —Y—Ar'—X tragen, worin

Y für —CO—, —SO₂—, —SO—, —P(O)R'—, —C(CF₃)₂— oder —C(CN)₂— steht,

Ar' eine Phenylen- oder substituierte Phenylen-Gruppe, vorzugsweise substituiert mit Alkyl-, Aryl-, Alkoxy- oder Aryloxyresten, und

X eine Halogen-Gruppe, vorzugsweise Fluor oder Chlor in ortho- oder para-Position bezüglich Y ist.

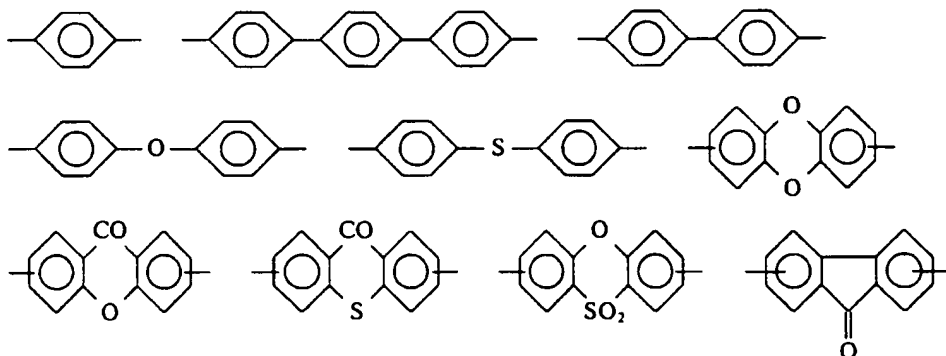
Beispiele für solche Verbindungen werden durch die Formeln (V) und (VI)



angegeben, worin

X, Ar' und Y die oben angeführte Bedeutung haben,

Ar'' eine divalente aromatische Gruppe ist, vorzugsweise



Geeignete Dihalogenverbindungen sind beispielsweise:

4,4'-Dichlorobenzophenon, 1,4-Bis-(4'-chlorobenzoyl)benzol, 1-(4'-Chlorobenzoyl)-4-(2'-chlorobenzoyl)benzol, 1,3-Bis-(4'-chlorobenzoyl)benzol, 4,4'-Bis-(4'-chlorobenzoyl)biphenyl, 4,4'-Bis-(4'-chlorobenzoyl)diphenylether, 2,4'- und 4,4'-Difluorobenzophenon, 1,4-Bis-(4'-fluorobenzoyl)benzol, 1-(4'-Fluorobenzoyl)-4-(2'-fluorobenzoyl)benzol,

1,3-Bis-(4'-fluorbenzoyl)benzol, 4,4'-Bis-(4'-fluorbenzoyl)biphenyl, 4,4'-Bis(4'-fluorbenzoyl)diphenylether, 4,4'-Bis-(4'-fluorbenzoyl)naphthalin, 3,6-Difluor-fluoren, 3,6-Difluordibenzophenothiophen-S,S'-dioxid, Bis-(4'-fluorphenyl)phenylphosphinoxid, 4,4'-Bis(4'-chlorphenylsulfonyl)-biphenyl, 4,4'-Dichlordiphenylsulfon, 4,4'-Difluordiphenylsulfon, 1,4-Bis-(4'-chlorbenzolsulfonyl)benzol, 1,3-Bis-(4'-chlorbenzolsulfonyl)benzol, 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dichlordiphenylsulfon, 3-Chlor-4,4'-dichlordiphenylsulfon, 1,3-Dimethyl-4,6-bis(4'-chlorphenylsulfonyl)-benzol und Mischungen daraus

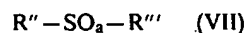
Die Polykondensation wird in Gegenwart einer anorganischen Base durchgeführt. Erfindungsgemäß geeignete Verbindungen sind Alkalihydroxide, -Carbonate, -Hydrogencarbonate, -Fluoride. Bevorzugt sind die Carbonate und Hydrogencarbonate des Natriums und Kaliums und Mischungen daraus. Beispiele für geeignete Alkalimetallsalze sind Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Cäsiumcarbonat, Kaliumfluorid und Mischungen daraus.

Es ist bekannt, daß die Verwendung von Kalium-Salzen im Vergleich zu den Natrium-Salzen eine schnellere Reaktion bewirkt, aber andererseits die Verwendung von Natrium-Salzen weniger Nebenreaktionen nach sich zieht. Günstig ist die Anwendung von Mischungen aus Kalium- und Natrium-Salzen.

Die Gesamtmenge an Base ist im allgemeinen so bemessen, daß pro Mol Hydroxylgruppen mindestens ein Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,2 Mol Metallatome vorhanden sind.

Die Basen werden in gemahlener und getrockneter Form eingesetzt, wobei die Korngröße kleiner als 400 µm, vorzugsweise 1 bis 350 µm betragen soll.

Das Verfahren gemäß der Erfindung wird in einem polaren, aprotischen Lösemittel durchgeführt. Bevorzugt werden aromatische oder aliphatische Sulfoxide oder Sulfone der Formel (VII)



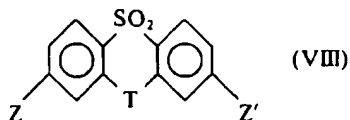
worin

a = eine ganze Zahl 1 oder 2 ist,

R'', R''' gleich oder verschieden sind und Alkyl- oder Aryl-Gruppen bedeuten. Dabei können R'', R''' auch zusammen ein divalentes Radikal darstellen.

Beispiele für solche aromatischen oder aliphatischen Lösemittel sind Dimethylsulfoxid, Dimethylsulfon, 1,1-Dioxothiolan (Sulfolan), 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidon.

Besonders bevorzugt sind aromatische Sulfone der Formel (VIII)



worin

T eine direkte Bindung, Sauerstoff oder zwei Wasserstoff-Atome, die je an einem der beiden aromatischen Kerne gebunden sind, und

Z, Z' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl- oder Aryl-Gruppen bedeuten. Beispiele für solche aromatischen Sulfone sind Diphenylsulfon, Ditolylsulfon, Dibenzothiophen-S,S'-dioxid, 4-Phenylsulphonyl-biphenyl. Bevorzugt ist Diphenylsulfon.

Die polaren, aprotischen Lösemittel werden in solchen Mengen angewandt, daß die Reaktionslösungen einen Feststoffgehalt von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 40 Gew.-% aufweisen.

Dem Lösemittel kann auch ein Azeotropbildner zur Entfernung des Reaktionswassers zugegeben werden. Geeignete Wasser-Azeotropbildner sind alle Substanzen, die im Bereich der Reaktionstemperatur bei Normaldruck siedend und sich mit dem Reaktionsgemisch homogen mischen lassen, ohne chemische Reaktionen einzugehen. Derartige Azeotropbildner sind beispielsweise: Chlorbenzol, Toluol, Xylol.

Um hohe Molekulargewichte zu erzielen, ist es im allgemeinen wichtig, daß während der Polykondensationsreaktion im wesentlichen wasserfreie Bedingungen in der Reaktionsmischung sichergestellt werden. Obwohl sich geringe Wassermengen günstig bei der Umsetzung von aktivierten aromatischen Difluorverbindungen auswirken, sollte bei der Polykondensationsreaktion entstehendes Reaktionswasser sofort aus dem System entfernt werden. Dies kann mit Hilfe eines Azeotropbildners, Anlegen eines Unterdrucks oder vorzugsweise durch Ein- oder Überleiten eines Stickstoffstroms und Abdestillieren geschehen.

Die untere Grenze der Reaktionstemperatur ist durch die Schmelztemperatur mindestens einer der Komponenten oder der Lösemittel und die obere durch die Zersetzungstemperatur der Kondensationspartner, des Lösemittels oder des entstehenden Polymeren gegeben.

Wenn kein Lösemittel verwendet wird, soll die Reaktionstemperatur so hoch sein, daß das Bisphenol und das entstehende Polymer in geschmolzenem Zustand vorliegen.

Die Reaktionstemperatur hängt u. a. von der Reaktivität der Monomere und vom Lösemittel ab und liegt im allgemeinen im Bereich von 150 bis 400°C, vorzugsweise 200 bis 350°C bei Verwendung von Diphenylsulfon als Lösemittel. Dabei ist die stufenweise Erhöhung der Reaktionstemperatur innerhalb der angegebenen Temperaturgrenzen mit fortschreitender Polykondensation im allgemeinen sehr vorteilhaft.

Das Molekulargewicht der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere kann dadurch eingestellt werden, daß man eines der Monomere mit einem leichten Über- oder Unterschub bezüglich der stöchiometrisch erforderlichen Menge einsetzt. Bevorzugt wird das Bisphenol und die Dihalogenv Verbindung im

Molverhältnis 1,1 : 1 bis zu 1 : 1,1 eingesetzt. Besonders bevorzugt wird ein geringer Überschuß der Dihalogenverbindung eingesetzt.

Eine weitere Möglichkeit zur Einstellung des gewünschten Molekulargewichts besteht in der Zugabe einer kettenabrechenden Verbindung (Regler) bei der Polykondensation.

Als solche kommen beispielsweise Methylchlorid, 4-Chlor-diphenylsulfon, 4-Fluorbenzophenon in Frage.

Wenn bei der Polykondensation das gewünschte Molekulargewicht erreicht worden ist, kann anschließend zur Stabilisierung von eventuell vorhandenen freien Phenolat-Endgruppen ein Arylierungs- oder Alkylierungsmittel angewendet werden.

Als solche kommen beispielsweise in Frage 4,4'-Difluorbenzophenon, 1,4-Bis(4'-fluorbenzoyl)benzol, Methylchlorid, 4-Chlordiphenylsulfon oder 4-Fluorbenzophenon.

Die Aufarbeitung der Reaktionslösung kann nach den üblichen, an sich bekannten Verfahren erfolgen. Vorteilhaft wird aus der Schmelze ein feinteiliges Gut erzeugt, welches durch Extraktion mit einem geeigneten Lösemittel (z. B. Aceton) von dem zur Polykondensation verwendeten Lösemittel (z. B. Diphenylsulfon) befreit wird.

Ebenso kann zur Extraktion eine abgeschreckte Reaktionslösung, die beispielsweise durch Aufgießen auf eine Metallplatte in einer dünnen Schicht als Festkörper erhalten worden ist, nach feiner Mahlung zur Extraktion benutzt werden. Anschließend können Reste anorganischer Salze durch Extraktion mit Wasser und gegebenenfalls verdünnter Säure z.B. Salzsäure, Schwefelsäure entfernt werden.

Die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Polymere zeigen eine inhärente Viskosität von wenigstens 0,2 dl/g, bevorzugt von 0,2 bis 2,5 dl/g, insbesondere von 0,4 bis 1,8 dl/g.

Sie zeichnen sich durch eine hohe Temperaturbeständigkeit und gute Verarbeitbarkeit bei hoher Zähigkeit und Festigkeit aus. Aufgrund dieser Eigenschaft können sie vorteilhaft zur Herstellung von Formkörpern, Spritzgußteilen und Kleb- und Beschichtungsstoffen sowie als Matrixmaterial für Verbundwerkstoffe (Composites) verwendet werden.

Die durch das Verfahren hergestellten Polymere eignen sich aufgrund ihrer sehr hellen Farbe besonders für Anwendungen als medizinische Artikel, Haushaltsgeräte, Schutzüberzüge, ferner bedingt durch ihren niedrigen Gelteilchen-Gehalt, zur Herstellung von Kabelummantelungen, Folien und Fasern.

Weiterhin können sie mit anderen Polymeren gemischt und verarbeitet werden, sowie mit Füllstoffen, wie Glasfasern, Kohlefasern, Aramid-Fasern, mineralischen Füll- und Verstärkungsstoffen, wie Calciumcarbonat, Talkum, Magnesiumcarbonat, Glimmer und üblichen Zusatzstoffen, wie Stabilisatoren, Pigmenten, Entformungshilfsmitteln usw. abgemischt werden.

Die in den folgenden Beispielen angeführten inhärenten Viskositäten sind Mittelwerte und wurden nach der Methode von Sorenson et al., die in "Preparative Methods of Polymer Chemistry", Interscience (1968), Seite 49 beschrieben wird, unter folgenden Meßbedingungen ermittelt:

- Lösemittel: konz. Schwefelsäure mit einer Dichte von 1,84 g/cm³,
- Konzentration: 0,125 g Polymerisat gelöst in 25 ml Schwefelsäure,
- Meßtemperatur: 25°C.

Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiele

Beispiel 1

Die Polykondensation wurde in folgender Apparatur durchgeführt: Beheizter 2-l-Doppelmantel-Rührkessel aus V4A-Stahl, ausgestattet mit Bodenablaßventil, Einlaß für Stickstoff-Schutzgas, Rührer aus V4A-Stahl, Thermofühler für Innentemperaturmessung, Abgasrohr mit Tauchung in Wasser (Blasenzähler). Die Messung der Viskosität der Reaktionslösung erfolgte durch Messung des Drehmoments an der Rührwelle. Man leitet während des gesamten Reaktionsverlaufs einen stetigen Stickstoff-Gasstrom über die Reaktionsmischung, um das bei Reaktion entstandene Wasser zu entfernen. An die Reinheit des Stickstoffschutzgases wurden keine hohen Anforderungen gestellt. Weiterhin wurden die chargierten Feststoffe vor Reaktionsbeginn nicht speziell entgast. Das eingesetzte getrocknete Natrium- bzw. Kaliumcarbonat besaß jeweils eine Teilchengröße von $\leq 300 \mu\text{m}$.

In den Rührkessel wurden eingewogen:

322,3 g 1,4-Bis(4'-fluorbenzoyl)benzol, 105,7 g Hydrochinon,
127,2 g Natriumcarbonat (getrocknet und gemahlen), 2,0 g Anthracen und 1000 g Diphenylsulfon.

Der Kesselinhalt wurde zuerst auf 200°C erhitzt. Nach 30 Minuten bei 200°C wurde die Temperatur im Verlauf von 4 Stunden auf 315°C gesteigert. Bei 315°C wurden portionsweise kleine Mengen Hydrochinon zugegeben, bis die Reaktionslösung die gewünschte Viskosität erreicht hatte. Anschließend wurden 8 g 1,4-Bis(4'-fluorbenzoyl)benzol als Kettenabbrecher zugegeben und die Lösung noch 30 Minuten nachgerührt. Danach wurde die viskose Reaktionslösung auf einem Blech zu einer dünnen Platte ausgegossen, die feste Substanz nach der Erkalten gemahlen und daraus das Polymer durch folgendes Extraktionsverfahren isoliert: 200 g Reaktionsmischung wurden bei Raumtemperatur jeweils für 1 Stunde mit folgenden Lösemittelmengen extrahiert: zweimal mit 1,5 l Aceton, dreimal mit 1,5 Wasser, einmal mit 1,5 l Aceton. Anschließend wurde bei 120°C unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das erhaltene Polymer war nur sehr wenig gefärbt und war weitgehend Gelteilchen-% frei. Bei der Schmelzeverarbeitung bei 380 bis 390°C erhielt

man eine sehr wenig gefärbte Folie. Das Polymer zeigte bei DSC-Messungen eine Glas temperatur von 165°C und besaß eine Schmelztemperatur von 365°C. Die inhärente Viskosität betrug 1,1 dl/g.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Der Versuch aus Beispiel 1 wurde ohne Anthracenzusatz wiederholt. Man erhielt ein gelbliches Polymerpulver, das durch Schmelzeverarbeitung bei 380 bis 390°C eine deutlich gelbbraun verfärbte, Gelteilchen-haltige Folie ergab.

Beispiel 3

Der Versuch gemäß Beispiel 1 wurde mit folgenden Änderungen durchgeführt: In den Rührkessel wurden eingewogen: 322,3 g 1,4-Bis(4'-fluorbenzoyl)benzol, 127,2 g Natriumcarbonat, 6,9 g Kaliumcarbonat, 0,5 g Anthracen und 1000 g Xanthon. In einen beheizbaren Glastropftrichter mit Doppelmantel wurden eingewogen: 110,1 g Hydrochinon, 2,0 g Anthracen und 125 g Diphenylsulfon. Der Tropftrichter wurde auf 150°C thermostatisiert und es bildete sich eine homogene klare, nahezu farblose Schmelze. Anschließend wurde mit Hilfe eines Glasrohrs, das in die Schmelze eintauchte, ein Argon-Schutzgas-Strom durch die Schmelze geleitet. Um die Wirkung des erfindungsgemäßen Anthracenzusatzes zu demonstrieren, leitete man nun für 2 Minuten einen leichten Luftstrom anstatt des Argon-Schutzgases durch diese Lösung. Dabei beobachtete man nur eine leichte Verfärbung. Anschließend wurde weiter mit Argon gearbeitet. Der Kesselinhalt wurde zuerst auf 200°C aufgeheizt. Unter Rühren wurde innerhalb von 30 Minuten die Innentemperatur auf 270°C gesteigert. Anschließend tropfte man gleichmäßig im Verlauf einer Stunde etwa 90% der im Tropftrichter vorgelegten Schmelze zu. Dann wurde portionsweise in kleiner werdenden Schritten zudosiert, bis die Reaktionslösung (in der Nähe des Äquivalenzpunktes) die gewünschte Viskosität erreicht hatte. Anschließend wurden 10 g 1,4-Bis(4'-fluorbenzoyl)benzol als Kettenabbrecher zugegeben und die Lösung noch 30 Minuten nachgerührt. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgte analog zu der in Beispiel 1 beschriebenen Weise.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Der in Beispiel 3 beschriebene Versuch wurde wiederholt, es wurde jedoch kein Anthracen zugesetzt. Dabei beobachtete man, daß beim zeitweiligen Durchleiten von Luft während 2 Minuten durch die Schmelze aus Diphenylsulfon und Hydrochinon bei 150°C eine starke Verfärbung auftritt. Die Schmelze war nach einer Minute dunkelbraun bis schwarz gefärbt. Mit dieser Lösung wurde ein dunkelgefärbtes Polymer erhalten, das durch schwarzgefärbte Partikel und Gelteilchen verunreinigt war. Mit diesem Polymer gelang es nicht, dünne Filme zu extrudieren.

Beispiel 5

In einen 250-ml-Dreihalskolben ausgestattet mit Rührer, Einlaß für Stickstoff-Schutzgasüberlagerung und Innenthermometer wurden folgende Rezepturbestandteile eingewogen: 21,82 g 4,4'-Difluorbenzophenon, 11,01 g Hydrochinon, 2,00 g Anthracen und 100 g Diphenylsulfon.

Diese Mischung wurde auf 180°C erhitzt und dabei mit Stickstoff-Schutzgas inertisiert. Unter Rühren bildete sich eine klare, nahezu farblose Lösung, die sich bei zeitweiligem Überleiten von Luft anstelle des Argon-Schutzgases (2 Minuten) wie in Beispiel 3 nur leicht verfärbt. Anschließend wurden 14,0 g Kaliumcarbonat mit einer Korngröße kleiner als 50 µm zur Reaktionslösung gegeben. Folgendes Temperaturprogramm wurde angewandt: 200°C, 1 Stunde Haltezeit; 250°C, 1 Stunde Haltezeit; 320°C, 2 Stunden Haltezeit. Als der Ansatz die gewünschte Viskosität erreicht hatte, wurde die Reaktion durch Zugabe von 5 g 4,4'-Difluorbenzophenon abgestoppt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu der in Beispiel 1 beschriebenen Weise. Man erhielt ein sehr hell gefärbtes Polymer mit einem Glaspunkt $T_g = 140^\circ\text{C}$ und einem Schmelzpunkt $T_m = 334^\circ\text{C}$.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

Der in Beispiel 5 beschriebene Versuch wurde wiederholt, es wurde jedoch kein Anthracen zugesetzt. Dabei beobachtete man, daß beim zeitweiligem Überleiten von Luft (2 Minuten) über die Lösung aus 4,4'-Difluorbenzophenon, Hydrochinon und Diphenylsulfon bei 180°C eine starke Dunkelfärbung eintritt. Aus diesem Versuch wurde ein dunkelgefärbtes Polymer erhalten, das durch schwarzgefärbte Partikel und Gelteilchen verunreinigt war.

Beispiel 7

Eine Mischung aus 21,82 g 4,4'-Difluorbenzophenon, 11,01 g Hydrochinon, 100 g Perylen, 11,13 Natriumcarbonat mit einer Korngröße kleiner als 50 µm, 0,69 g Kaliumcarbonat mit einer Korngröße kleiner als 50 µm und 100 g Diphenylsulfon wurde in der Apparatur gemäß Beispiel 5 umgesetzt. Unter Überleiten von Stickstoff-Schutzgas und Rühren wurde die Reaktionsmischung auf 200°C erhitzt und im Temperaturprogramm die 320°C-Stufe auf 310°C, 2 Stunden Haltezeit geändert.

Beispiel 8

Der in Beispiel 7 beschriebene Versuch wurde mit folgenden Rezepturbestandteilen wiederholt: 21,82 g 4,4'-Difluorbenzophenon, 11,01 g Hydrochinon, 1,14 g 1,2-Benzanthracen, 11,13 g Natriumcarbonat mit einer Korngröße kleiner als 50 µm, 0,69 g Kaliumcarbonat mit einer Korngröße kleiner als 50 µm und 100 g Diphenylsulfon. 5

Dabei wurde nicht auf eine besonders sorgfältige Ausführung der Inertisierung geachtet. Es wurde trotzdem ein sehr hellgefärbtes Polymer erhalten.

Beispiel 9

Der in Beispiel 7 beschriebene Versuch wurde mit folgenden Rezepturbestandteilen wiederholt: 21,82 g 4,4'-Difluorbenzophenon, 21,82 g 1,4-Bis(4'-fluorbenzoyl)benzol, 18,62 g 2-Phenyl-hydrochinon, 1,03 g 9,10-Dimethyl-anthracen, 11,13 g Natriumcarbonat mit einer Korngröße kleiner als 50 µm, 0,69 g Kaliumcarbonat mit einer Korngröße kleiner als 50 µm und 100 g Diphenylsulfon. 15

Dabei wurde nicht auf eine besonders sorgfältige Ausführung der Inertisierung geachtet. Es wurde auch hier ein sehr hellgefärbtes Polymer erhalten.

Beispiel 10

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde mit folgenden Rezepturbestandteilen wiederholt: 174,6 g 4,4'-Difluorbenzophenon, 57,4 g 4,4'-Dichlordiphenylsulfon, 105,7 g Hydrochinon, 127,2 g Natriumcarbonat, 2,0 g Anthracen und 1000 g Diphenylsulfon. Es wurde ein fast farbloses Polymerpulver erhalten, das durch Schmelzverarbeitung bei 400°C leicht gelbliche Formkörper ergab. Das Polymer zeigte bei DSC-Messungen eine Glas temperatur von 175°C. 20 25

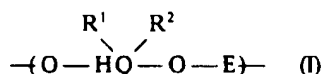
Beispiel 11

Der Versuch aus Beispiel 1 wurde mit folgenden Änderungen wiederholt: In den Rührkessel wurden eingewogen: 79,28 g Hydrochinon, 46,55 g 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 0,5 g Anthracen, 132 g Natriumcarbonat, 3 g Kaliumcarbonat und 1200 g Diphenylsulfon. 30

Folgendes Temperaturprogramm wurde angewendet: 175°C, 1 Stunde Haltezeit; 200°C, 1 Stunde Haltezeit; 300°C, 2 Stunden Haltezeit. Als die Reaktionslösung die gewünschte Viskosität erreicht hatte, wurden anschließend 8 g 1,4-Bis-(4'-fluorbenzoyl)benzol als Kettenabbrecher zugegeben und die Lösung noch 30 Minuten nachgerührt. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgte analog zu der in Beispiel 1 beschriebenen Weise. Man erhielt ein fast farbloses Polymerpulver, das durch Verpressen bei 390°C einen sehr hellgefärbten Formkörper ergab. 35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyarylenether mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) 40



in der

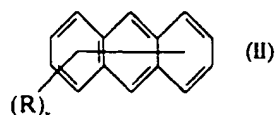
R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Phenoxy-Gruppen oder Halogen bedeuten, 50

HQ ein Phenylen-Rest mit den Substituenten R¹, R² in 2,3-Stellung oder ein 1,4-Naphthylen-Rest ist, bei dem die 2,3-Stellung unsubstituiert ist,

E der Rest einer zweiwertigen aromatischen Dihalogenv Verbindung ist, deren Halogen-Abgangsgruppen durch ortho- oder para-ständige elektronenabziehende Gruppen aktiviert sind,

in Form von Homo- oder Copolymeren durch nucleophile Polykondensation mindestens einer Dihalogenv Verbindung mit mindestens einem Bisphenol, dadurch gekennzeichnet, daß die Polykondensationsreaktion in Gegenwart von 0,01 bis 5 Gew.-% einer Verbindung aus der Gruppe der höher kondensierten aromatischen Ringsysteme durchgeführt wird. 55

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung aus der Gruppe der höher kondensierten aromatischen Ringsysteme ein solches der Formel (II) 60



eingesetzt wird, in der R gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Aryloxy-Grup- 65

pen, benzannelierte Reste oder Halogenatome, darstellt, x Null oder eine ganze Zahl 1, 2, 3 oder 4 darstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, vorzugsweise Methyl, eine Phenylgruppe, Chlor oder Brom, eine Methoxy-, Phenoxy- oder Benzoylgruppe ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Perylen eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Polyarylenether mit der Formel (I) erhalten werden, in der m = 0 oder 1 ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Dihalogen-Verbindung 1,4-Bis(4'-fluorbenzoyl)benzol und/oder 1,4-Bis(4'-chlorbenzoyl)benzol und als Bisphenol Hydrochinon verwendet wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Dihalogen-Verbindung 4,4'-Difluorbenzophenon und/oder 4,4'-Dichlorbenzophenon und als Bisphenol Hydrochinon verwendet wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Polykondensationsreaktion Anthracen in Mengen von 0,02 bis 2 Gew.-% zugesetzt wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Dihalogen-Verbindung 1,4-Bis(4'-fluorbenzoyl)benzol und/oder 4,4'-Difluorbenzophenon und als Bisphenol eine Mischung aus Hydrochinon und 4,4'-Dihydroxybiphenyl verwendet wird.

10. Verwendung eines nach dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 erhaltenen Polyarylenetherketons zur Herstellung von Formkörpern, Spritzgußteilen, Kleb- und Beschichtungsstoffen sowie als Matrixmaterial für Verbundwerkstoffe (Composites).

11. Verwendung eines nach dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 erhaltenen Polyarylenetherketons zur Herstellung von medizinischen Artikeln, Haushaltsgeräten, Schutzüberzügen, Folien und Fasern.